

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-80440

(43) 公開日 平成9年(1997)3月28日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/1337	5 2 0		G 0 2 F 1/1337 5 2 0	

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平7-260768

(22) 出願日 平成7年(1995)9月13日

(71) 出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 小林 駿介

東京都練馬区西大泉三丁目13番40号

(72) 発明者 池田 富樹

神奈川県横浜市旭区中白根二丁目11番8号

(72) 発明者 宮本 剛

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72) 発明者 松木 安生

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶配向膜の製造方法及び液晶表示素子

(57) 【要約】

【課題】 ラビング処理を行わずに液晶配向能を発現させることにより、静電気によるほこりの付着、T F T素子の回路破壊が発生せず、高い歩留まりで面内均一性に優れた液晶配向膜を製造し、高い表示品位を持つ液晶表示素子を提供する。

【解決手段】 光励起性を有する構造を持つ液晶配向剤を用いて透明基板上に薄膜を形成し、直線偏光された紫外線を照射することによって液晶配向能を発現させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 紫外線に官能する有機膜に、直線偏光された紫外線を照射することによって液晶配向能を付与する工程を有することを特徴とする液晶配向膜の製造方法。

【請求項2】 ベンゾフェノン構造、カルコン（ベンサルアセトフェノン）構造、スチルベン構造、アントラキノン構造又はカルバゾール構造のいずれかを有する重合体から成る有機膜に、直線偏光された紫外線を照射することによって液晶配向能を付与する工程を有することを特徴とする液晶配向膜の製造方法。

【請求項3】 直線偏光された紫外線を照射することによって液晶配向能を付与した液晶配向膜を有する液晶表示素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶配向膜の製造方法及び液晶表示素子に関する。さらに詳しくは、ラビング処理を行わずに、直線偏光された紫外線の照射によって液晶配向能を付与することを特徴とする液晶配向膜の製造方法及びその液晶配向膜を有する液晶表示素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、正の誘電異方性を有するネマチック型液晶を、液晶配向膜を有する透明電極付き基板でサンドイッチ構造にし、液晶分子の長軸が基板間で90度以上連続的に捻れるようにしてなるTN（Twisted Nematic）型、STN（Super Twisted Nematic）型液晶セルを有する液晶表示素子が知られている。

【0003】前記、液晶セルにおける液晶を配向させる手段には、基板表面に有機膜を形成し、次いでその有機膜表面をレーヨンなどの布材で一方向にこすることにより液晶配向能を付与する（ラビング処理を施す）という方法、基板表面に酸化珪素を斜方蒸着する方法、ラングミュア・プロジェクト法（LB法）を用いて長鎖アルキル基を有する分子膜を形成する方法などがあるが、処理する基板のサイズに制約があったり、処理時間や処理コストの面で工業的にはラビング処理による液晶の配向が一般的である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、液晶の配向をラビング処理によって行くと、その工程中に静電気が発生しやすいという問題点がある。静電気が発生すると、配向膜表面にほこりが付着し、表示不良が発生する原因となり、また、TFT（thin film transistor）素子を有する液晶セルの場合、発生した静電気によってTFT素子の回路破壊が起り、歩留まり低下の原因となる。さらに、今後ますます高精彩化される液晶表示素子においては、画素密度が高まるため、ラビング処理の均一性が問題になる。本発明の目的は、静電気が発生

することがなく、量産性にも優れている液晶配向膜の製造方法及び、この液晶配向膜を用いた液晶表示素子を提供するものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明における液晶配向膜の製造方法は、透明電極付き基板上に紫外線に官能する有機化合物を含有する液晶配向剤を塗布、乾燥して形成した薄膜上に、直線偏光された紫外線を照射することによって液晶配向能を付与する液晶配向膜の製造方法である。

【0006】さらに本発明における液晶表示素子は、前記の液晶配向膜を有することを特徴とする。

## 【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

液晶配向剤

本発明の液晶配向膜を形成する液晶配向剤は、紫外線に官能する有機化合物を含有する。ここでいう“官能”とは、紫外線の照射を受けると、光励起反応によってエネルギー準位が高まり、次いでエネルギーを放出して安定状態に戻ることを意味する。このような有機化合物としては、ベンゾフェノン構造、カルコン（ベンサルアセトフェノン）構造、スチルベン構造、アントラキノン構造又はカルバゾール構造のいずれかを有する重合体を例示することができる。好ましくは、

- (1) ポリイミド
- (2) ポリエステル
- (3) ポリアミド

のいずれかから選ばれる。特に、耐熱性に優れている点からポリイミドが好ましい。

【0008】前記ポリイミドは、(イ)テトラカルボン酸二無水物と、(ロ)ジアミン化合物とを反応させ、中間体のポリアミック酸を経て得られる。本発明において用いられるポリイミドは、(イ)テトラカルボン酸二無水物成分と(ロ)ジアミン成分の少なくともひとつの成分に、ベンゾフェノン構造、カルコン（ベンサルアセトフェノン）構造、スチルベン構造、アントラキノン構造又はカルバゾール構造を有する化合物が用いられる。

【0009】ベンゾフェノン構造を有するテトラカルボン酸二無水物としては、例えば3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノントテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジメチル-3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノントテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 5, 5'-テトラメチル-3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノントテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。カルコン構造をもつテトラカルボン酸二無水物としては、例えば3, 3', 4, 4'-カルコンテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。スチルベン構造を有するテトラカルボン酸二無水物としては、例えば3, 3', 4, 4'-スチルベントテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。アントラキノン構造を有するテトラカルボン酸二無水物としては、例えば2,

10

20

30

40

50

3

3, 6, 7-アントラキノントトラカルボン酸二無水物が挙げられる。カルバゾール構造を有するテトラカルボン酸二無水物としては、例えば2, 3, 6, 7-カルバゾールテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

【0010】ベンゾフェノン構造を有するジアミン化合物としては、例えば3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4-ジアミノベンゾフェノン等が挙げられる。カルコン構造を有するジアミン化合物としては、例えば3, 3'-ジアミノカルコン、4, 4'-ジアミノカルコン、3, 4'-ジアミノカルコン、3, 4-ジアミノカルコン等が挙げられる。スチルベン構造を有するジアミン化合物としては、例えば3, 3'-ジアミノスチルベン、4, 4'-ジアミノスチルベン、4, 4'-ジアミノスチルベン-2, 2'-スルホン酸、4, 4'-ビス(4-アミノ-1-ナフチルアゾ)-2, 2'-スチルベンスルホン酸等が挙げられる。アントラキノンを有するジアミン化合物としては、例えば1, 2-ジアミノアントラキノンを、1, 4-ジアミノアントラキノンを、1, 5-ジアミノアントラキノンを、1, 4-ジアミノアントラキノンを-2, 3-ジシアノ-9, 10-アントラキノンを等が挙げられる。カルバゾール構造を有するジアミン化合物としては、例えば3, 6-ジアミノカルバゾール等が挙げられる。

【0011】本発明において用いられるポリイミドには、本発明の効果を損なわない程度に他のテトラカルボン酸二無水物、ジアミン化合物を併用することができる。

【0012】他のテトラカルボン酸二無水物としては、例えば2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチルカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、3, 5, 6-トリカルボキシノルボルナン-2-酢酸二無水物、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]-フラン-1, 3-ジオン、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフラリ)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、ピシクロ[2.2.2]-オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物等の脂肪族及び脂環族テトラカルボン酸二無水物；

【0013】ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルスルホントトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジメチルジ

4

フェニルシラントトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-テトラフェニルシラントトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-フランテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、3, 3', 4, 4'-パーフルオロイソプロピリデンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルメタン二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物を挙げる事ができる。

【0014】これらのうち、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルスルホントトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物が好ましい。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。

【0015】他のジアミン化合物としては、例えばp-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 5-ジアミノナフタレン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、5-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1, 3, 3'-トリメチルインダン、6-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1, 3, 3'-トリメチルインダン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシ)プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、9, 9-ビス(4-アミノフェ

10

20

30

40

50

ニル)-10-ヒドロアントラセン、2,7-ジアミノフルオレン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、4,4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)、2,2',5,5'-テトラクロロ-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジクロロ-4,4'-ジアミノ-5,5'-ジメトキシビフェニル、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、1,4,4'-(p-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、4,4'-(m-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、2,2'-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4,4'-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチル)フェノキシ]-オクタフルオロビフェニル等の芳香族ジアミン；ジアミノテトラフェニルチオフェン等のヘテロ原子を有する芳香族ジアミン；

【0016】1,1-メタキシリレンジアミン、1,3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4,4'-ジアミノヘプタメチレンジアミン、1,4'-ジアミノシクロヘキサン、イソホロレンジアミン、テトラヒドロシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ-4,7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6.2.1.0<sup>1,7</sup>]-ウンデシレンジメチルジアミン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)等の脂肪族及び脂環式ジアミン；ジアミノヘキサメチルジシロキサン等のジアミノオルガノシロキサンが挙げられる。

【0017】これらのうち、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、1,5-ジアミノナフタレン、2,7-ジアミノフルオレン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-(p-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4,4'-ビス[(4-アミノ-2-トリフルオロメチル)フェノキシ]-オクタフルオロビフェニルが好ましい。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。

【0018】本発明において用いられるポリイミドは、前記(イ)テトラカルボン酸二無水物成分と(ロ)ジアミン成分を重縮合させてポリアミック酸を得て、次いで必要に応じて脱水剤及びイミド化触媒の存在下で加熱して、イミド化することにより得られる。加熱によりイミ

ド化する場合の反応温度は、通常60~300℃、好ましくは100~170℃である。反応温度が60℃未満では反応の進行が遅れ、また300℃を越えるとポリアミック酸の分子量が大きく低下することがある。また、脱水剤及びイミド化触媒の存在下でイミド化する場合の反応は、有機溶媒中で行うことができる。反応温度は、通常0~180℃、好ましくは60~150℃である。前記脱水剤としては、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフルオロ酢酸等の酸無水物を用いることができる。また、イミド化触媒としては、例えばビリジン、コリジン、ルチジン、トリエチルアミン等の3級アミンを用いることができるが、これらに限定されるものではない。脱水剤の使用量は、ポリアミック酸の繰り返し単位1モルに対して1.6~20モルとするのが好ましい。また、イミド化触媒の使用量は使用する脱水剤1モルに対し、0.5~10モルとするのが好ましい。このイミド化触媒、脱水剤の使用量によって、ポリイミド中のアミック酸残基の含率を調整することができる。

【0019】前記ポリエステルは、(ハ)ジカルボン酸類(ジカルボン酸、ジカルボン酸エステルまたはジカルボン酸ハロゲン化物)と、(ニ)2つの水酸基を有するビフェニル化合物とを反応させて得られる。本発明において用いられるポリエステルは、(ハ)ジカルボン酸類化合物成分と、(ニ)2つの水酸基を有するビフェニル成分の少なくともひとつの成分に、ベンゾフェノン構造、カルコン(ベンザールアセトフェノン)構造、スチルベン構造、アントラキノン構造又はカルバゾール構造を有する化合物が用いられる。

【0020】ベンゾフェノン構造を有するジカルボン酸化合物としては、例えばベンゾフェノン-2,4'-ジカルボン酸及びそのアルキルエステル等のエステル化合物、カルボン酸クロリド等のカルボン酸ハロゲン化物が挙げられる。カルコン構造を持つカルボン酸類化合物としては、例えばカルコン-3,3'-ジカルボン酸、カルコン-3,4'-ジカルボン酸、カルコン-4,4'-ジカルボン酸及びそれぞれのアルキルエステル等のエステル化合物、カルボン酸クロリド等のカルボン酸ハロゲン化物が挙げられる。スチルベン構造を有するカルボン酸類化合物としては、例えば4,4'-スチルベンジカルボン酸、2,2'-trans-スチルベンジカルボン酸、2,4'-trans-スチルベンジカルボン酸及びそれぞれのアルキルエステル等のエステル化合物、カルボン酸クロリド等のカルボン酸ハロゲン化物が挙げられる。アントラキノン構造を有するカルボン酸化合物としては、例えば1,2-アントラキノンジカルボン酸、1,3-アントラキノンジカルボン酸、1,4-アントラキノンジカルボン酸、1,5-アントラキノンジカルボン酸、1,6-アントラキノンジカルボン酸、1,7-アントラキノンジカルボン酸、1,8-アントラキノンジカルボン酸、2,3-アントラキノンジカル

ボン酸、2, 7-アントラキノンジカルボン酸及びそれぞれのアルキルエステル等のエステル化合物、カルボン酸クロリド等のカルボン酸ハロゲン化物が挙げられる。カルバゾール構造を有するカルボン酸化合物としては、例えば3, 6-カルバゾールジカルボン酸及びそのアルキルエステル等のエステル化合物、カルボン酸クロリド等のカルボン酸ハロゲン化物が挙げられる。

【0021】ベンゾフェノン構造を有するビフェニル化合物としては、例えば2, 2'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン等が挙げられる。カルコン構造を有するビフェニル化合物としては、例えば3, 3'-ジヒドロキシカルコン、4, 4'-ジヒドロキシカルコン、3, 4'-ジヒドロキシカルコン、3, 4-ジヒドロキシカルコン等が挙げられる。スチルベン構造を有するビフェニル化合物としては、例えば3, 3'-ジヒドロキシルベン、4, 4'-ジヒドロキシルベン、3, 4'-ジヒドロキシルベン等が挙げられる。アントラキノン構造を有するビフェニル化合物としては、例えば1, 2-ジヒドロキシアントラキノン、1, 4-ジヒドロキシアントラキノン、1, 5-ジヒドロキシアントラキノン、等が挙げられる。カルバゾール構造を有するビフェニル化合物としては、例えば3, 6-ジヒドロキシカルバゾール等が挙げられる。

【0022】本発明において用いられるポリエステルには、本発明の効果を損なわない程度に他のジカルボン酸類化合物、2つの水酸基を有するビフェニル化合物を併用することができる。

【0023】他のジカルボン酸類化合物としては、例えばシュウ酸、マロン酸、ジフルオロマロン酸、アルキルマロン酸、コハク酸、テトラフルオロコハク酸、アルキルコハク酸、(±)-リンゴ酸、meso-酒石酸、イタコン酸、マレイン酸、メチルマレイン酸、フマル酸、メチルフマル酸、アセチレンジカルボン酸、グルタル酸、ヘキサフルオログルタル酸、メチルグルタル酸、グルタコン酸、アジピン酸、ジチオアジピン酸、メチルアジピン酸、ジメチルアジピン酸、テトラメチルアジピン酸、メチレンアジピン酸、ムコン酸、ガラクトール酸、ピメリン酸、スベリン酸、パーフルオロスベリン酸、3, 3, 6, 6-テトラメチルスベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、パーフルオロセバシン酸、ブラシル酸、ドデシルジカルボン酸、トリデシルジカルボン酸、テトラデシルジカルボン酸等の脂肪族カルボン酸；

【0024】例えばシクロアルキルジカルボン酸、ピン酸、ヘキサヒドロフタル酸、1, 4-(ノルボルネン)ジカルボン酸、ビスシクロアルキルジカルボン酸、アダマンタンジカルボン酸、スピロヘプタンジカルボン酸等の脂環族カルボン酸；

【0025】例えばフタル酸、イソフタル酸、ジチオイソフタル酸、メチルイソフタル酸、ジメチルイソフタル酸、クロロイソフタル酸、ジクロロイソフタル酸、テレフタル酸、メチルテレフタル酸、ジメチルテレフタル酸、クロロテレフタル酸、ブromoテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、オキシフルオレンジカルボン酸、アントラセンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、ビフェニレンジカルボン酸、ジメチルビフェニレンジカルボン酸、4, 4'-p-テレフェニレンジカルボン酸、4, 4'-p-クワレフェニルジカルボン酸、ビベンジルジカルボン酸、アゾベンゼンジカルボン酸、ホモフタル酸、フェニレン二酢酸、フェニレンジプロピオン酸、ナフタレンジカルボン酸、ナフタレンジプロピオン酸、ビフェニル二酢酸、ビフェニルジプロピオン酸、3, 3'-[4, 4'-(メチレンジ-p-ビフェニレン)]ジプロピオン酸、4, 4'-ビベンジル二酢酸、3, 3'-(4, 4'-ビベンジル)ジプロピオン酸、オキシジ-p-フェニレン二酢酸等の芳香族ジカルボン酸及びそれぞれのアルキルエステル等のエステル化合物、カルボン酸クロリド等のカルボン酸ハロゲン化物が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。

【0026】他のビフェニル化合物としては、例えばカテコール、アルキルカテコール、ヒドロキノン等の多価フェノール類；メチレンビスフェノール、イソプロピリデンビスフェノール、ブチリデンビスフェノール、チオビスフェノール、スルフィニルビスフェノール、スルフォニルビスフェノール、オキシビスフェノール等のビスフェノール類が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。

【0027】本発明において用いられるポリエステルは、前記(ハ)ジカルボン酸類化合物成分と(ニ)2つの水酸基を有するビフェニル化合物成分とを、必要に応じて触媒存在下で加熱し重縮合させて得られる。ジカルボン酸とビフェニル化合物との重縮合の場合は、触媒として、硫酸、p-トルエンスルホン酸等のプロトン酸、重金属の酸化物又は塩、チタン、スズ、鉛等の有機金属化合物等が用いられる。ジカルボン酸エステルとビフェニル化合物との場合は、触媒として、鉛、亜鉛、マンガン、カルシウム、コバルト、カドミウム等の酢酸塩や炭酸塩化合物、金属マグネシウム、亜鉛、鉛、アンチモン、ゲルマニウム等の酸化物が用いられる。ジカルボン酸ハロゲン化物とビフェニル化合物との場合は、触媒として、ビリジン、トリエリルアミン等の塩基性触媒が用いられる。

【0028】前記ポリアミドは、(ホ)ジカルボン酸類(ジカルボン酸、ジカルボン酸エステル、ジカルボン酸ハロゲン化物)化合物と、(ヘ)ジアミン化合物とを反応させて得られる。本発明において用いられるポリアミドは、(ホ)ジカルボン酸類化合物成分と(ヘ)ジアミ

ン化合物成分の少なくともひとつの成分に、ベンゾフェノン構造、カルコン（ベンサルアセトフェノン）構造、スチルベン構造、アントラキノン構造又はカルバゾール構造を有する化合物が用いられる。

【0029】ベンゾフェノン構造、カルコン構造、スチルベン構造、アントラキノン構造又はカルバゾール構造を有するジカルボン酸類化合物としては、先に挙げたジカルボン酸類（ハ）が用いられる。

【0030】ベンゾフェノン構造、カルコン構造、スチルベン構造、アントラキノン構造又はカルバゾール構造を有するジアミン化合物としては、先に挙げたジアミン化合物（ロ）が用いられる。

【0031】本発明において用いられるポリアミドには、本発明の効果を損なわない程度に他のジカルボン酸類化合物、ジアミン化合物を併用することができる。

【0032】他のジカルボン酸類化合物、ジアミン化合物としては、先に挙げた他のジカルボン酸類化合物及びジアミン化合物が用いられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。

【0033】本発明において用いられるポリアミドは、前記（ホ）ジカルボン酸類化合物成分と（ヘ）ジアミン成分とを、必要に応じて、ビリジン、トリエリルアミン等の塩基性触媒存在下で重縮合させて得られる。

#### 【0034】溶剤

本発明の液晶配向膜を形成する液晶配向剤は、前記の紫外線に官能する有機化合物を含有する重合体の溶液から成る。この際用いられる溶剤としては、該重合体を溶解し得る有機溶剤であれば特に制限はなく、単独又は2種以上の溶剤を組み合わせ使用できる。

#### 【0035】その他の添加剤

本発明において用いられる液晶配向剤は、ブレチルト角の安定化及び塗膜強度アップのために、種々の熱硬化性の架橋剤を含有することもできる。熱硬化架橋剤としては、多官能エポキシ含有化合物が有効であり、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂、グリシジリアミン系エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、エポキシ基含有アクリル樹脂等が使用できる。市販品では、例えばエポライト400E、同3002（共栄社油脂化学工業（株）製）、エビコート828、同152、エポキシノボラック180S（油化シェルエポキシ（株）製）等を挙げることができる。

【0036】さらに、前述の多官能エポキシ含有化合物を使用する際、架橋反応を効率良く起こす目的で、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール等の塩基触媒を添加することができる。

【0037】また、本発明において用いられる液晶配向剤は、基板との接着性を改善する目的で、官能性シラン含有化合物を含有することができる。官能性シラン含有

化合物としては、例えば3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、N-トリメトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10-トリメトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、10-トリエトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、9-トリメトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、9-トリエトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ビス（オキシエチレン）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビス（オキシエチレン）-3-アミノプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができ、さらに特開昭63-291922号公報記載のテトラカルボン酸二無水物とアミノ基含有シラン化合物との反応物等を挙げることができる。

#### 【0038】液晶配向膜の形成

本発明の液晶配向膜は、例えば次の方法によって製造することができる。まず、透明導電膜が設けられた基板の透明導電膜側に、前記液晶配向剤をロールコーター法、スピンナー法、印刷法等により塗布し、40～200℃の温度で加熱して塗膜を形成させる。塗膜の膜厚は、通常0.001～1μm、好ましくは0.005～0.5μmである。

【0039】前記基板としては、例えばフロートガラス、ソーダガラス等のガラス、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート等のプラスチックフィルム等からなる透明基板を用いることができる。

【0040】前記透明導電膜としては、SnO<sub>2</sub>からなるNE-SA膜、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>からなるITO膜等を用いることができ、これらの透明導電膜のパターニングには、フォト・エッチング法、予めマスクを用いる方法等が用いられる。

【0041】液晶配向剤の塗布に際しては、基板及び透明導電膜と塗膜との接着性をさらに良好にするために、基板及び透明導電膜上に、予め官能性シラン含有化合物、チタネート等を塗布することもできる。

【0042】次いで、前記塗膜に直線偏光した紫外線を

照射し、場合によってはさらに150～250℃の温度で加熱処理を行い、液晶配向能を付与する。本発明において使用される紫外線は、150nm～450nmの波長を有するものであり、中でも190nm～380nmの波長を有する紫外線が好ましい。

【0043】前記光源としては、例えば低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、重水素ランプ、メタルハライドランプ、アルゴン共鳴ランプ、キセノンランプ、エキシマレーザ等が使用できる。

#### 【0044】液晶表示素子

本発明の液晶表示素子は、前記液晶配向膜が形成された基板を、その2枚を液晶配向膜を照射した直線偏光紫外線の偏光方向が所定の角度となるよう対向させ、基板の間の周辺部をシール剤でシールし、液晶を充填し、充填孔を封止して液晶セルを構成する。そして、その両面に偏光板の偏光方向がそれぞれ基板の液晶配向膜を照射した直線偏光紫外線の偏光方向と所定の角度を成すように偏光板を張り合わせることににより、液晶表示素子とする。液晶配向膜が形成された2枚の基板における、照射した直線偏光紫外線の偏光方向の成す角度及び、それぞ

れの基板と偏光板との角度を調整することにより、TN型又はSTN型液晶セルを有する液晶表示素子を任意に得ることができる。

【0045】前記シール剤としては、例えば硬化剤およびスペーサーとしての酸化アルミニウム球を含有したエポキシ樹脂等を用いることができる。

【0046】前記液晶としては、ネマティック型液晶、スメクティック型液晶などを用いることができる。TN型液晶セルの場合、ネマティック型液晶を形成させるものが好ましく、例えばシッフベース系液晶、アゾキシ系液晶、ビフェニル系液晶、フェニルシクロヘキサン系液晶、エステル系液晶、ターフェニル系液晶、ビフェニルシクロヘキサン系液晶、ビリジン系液晶、ジオキサン系液晶、ビシクロオクタン系液晶、キュバン系液晶等が用いられる。またSTN型液晶セルの場合、前記液晶に、例えばコレステリクロライド、コレステリルノナエート、コレステリルカーボネート等のコレステリック液晶や商品名C-15、CB-15（メルク社製）として販売されているようなカイラル剤等をさらに添加して使用することもできる。さらに、p-デシロキシベンジリデン-p-アミノ-2-メチルブチルシンナメート等の強誘電性液晶も使用することができる。

【0047】液晶セルの外側に使用される偏光板としては、ポリビニルアルコールを延伸配向させながら、ヨウ素を吸収させたH膜と呼ばれる偏光膜を酢酸セルロース保護膜で挟んだ偏光板、又はH膜そのものからなる偏光板等を挙げることができる。

#### 【0048】

【作用】本発明における液晶配向膜の製造方法によれば、従来のラビング処理の際に発生する静電気によるほ

こりの付着、TFT素子の回路破壊が発生しないため、高い歩留まりで配向膜が製造できる。

#### 【0049】

【実施例】以下、本発明を実施例により、さらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

#### 【0050】合成例1

##### ポリアミック酸の重合

2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物22.42gと3, 3'-ジアミノベンゾフェノン21.2gをN-メチル-2-ピロリドン400gに溶解させ、60℃で6時間反応させた。次いで、反応混合物を大過剰のメタノールに注ぎ、反応生成物を沈澱させた。その後、メタノールで洗浄し、減圧下40℃で15時間乾燥させて、重合体Ia40.21gを得た。

##### イミド化反応

得られた重合体Ia20.00gにN-メチル-2-ピロリドン380g、ビリジン7.25g及び無水酢酸9.36gを添加し、120℃で4時間イミド化反応をさせた。次いで、反応混合物を大過剰のメタノールに注ぎ、反応生成物を沈澱させた。その後メタノールで洗浄し減圧下で15時間乾燥させて、重合体Ila15.55gを得た。

#### 【0051】合成例2

##### ポリアミック酸の重合

2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物22.42gとp-フェニレンジアミン5.41gおよび3, 3'-ジアミノベンゾフェノン10.61gをN-メチル-2-ピロリドン350gに溶解させ、60℃で6時間反応させた。次いで、反応混合物を大過剰のメタノールに注ぎ、反応生成物を沈澱させた。その後、メタノールで洗浄し、減圧下40℃で15時間乾燥させて、重合体Ib30.78gを得た。

##### イミド化反応

得られた重合体Ib20.00gにN-メチル-2-ピロリドン380g、ビリジン8.23g及び無水酢酸10.62gを添加し、120℃で4時間イミド化反応をさせた。次いで、反応混合物を大過剰のメタノールに注ぎ、反応生成物を沈澱させた。その後メタノールで洗浄し減圧下で15時間乾燥させて、重合体I Ib14.33gを得た。

#### 【0052】合成例3

##### ポリアミック酸の重合

2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物22.42gと4, 4'-ジアミノスチルベン21.02gをN-メチル-2-ピロリドン400gに溶解させ、60℃で6時間反応させた。次いで、反応混合物を大過剰のメタノールに注ぎ、反応生成物を沈澱させた。その後、メタノールで洗浄し、減圧下40℃で15時間乾燥させて、重合体Ic35.21gを得た。

イミド化反応

得られた重合体 I c 20.00 g に N-メチル-2-ピロリドン 380 g、ピリジン 7.28 g 及び無水酢酸 9.40 g を添加し、120℃で4時間イミド化反応をさせた。次いで、反応混合液を大過剰のメタノールに注ぎ、反応生成物を沈澱させた。その後メタノールで洗浄し減圧下で15時間乾燥させて、重合体 I l c 12.61 g を得た。

【0053】合成例4ポリアミック酸の重合

2, 3, 5-トリカルボキシシクロベンチル酢酸二無水物 22.42 g と 4, 4'-ジアミノアントラキノン 23.83 g を N-メチル-2-ピロリドン 400 g に溶解させ、60℃で6時間反応させた。次いで、反応混合物を大過剰のメタノールに注ぎ、反応生成物を沈澱させた。その後、メタノールで洗浄し、減圧下 40℃で15時間乾燥させて、重合体 I d 40.00 g を得た。

イミド化反応

得られた重合体 I d 20.00 g に N-メチル-2-ピロリドン 380 g、ピリジン 6.84 g 及び無水酢酸 8.83 g を添加し、120℃で4時間イミド化反応をさせた。次いで、反応混合液を大過剰のメタノールに注ぎ、反応生成物を沈澱させた。その後メタノールで洗浄し減圧下で15時間乾燥させて、重合体 I l d 16.67 g を得た。

【0054】合成例5ポリアミック酸の重合

3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 32.22 g と p-フェニレンジアミン 10.81 g を N-メチル-2-ピロリドン 400 g に溶解させ、60℃で6時間反応させた。次いで、反応混合物を大過剰のメタノールに注ぎ、反応生成物を沈澱させた。その後、メタノールで洗浄し、減圧下 40℃で15時間乾燥させて、重合体 I e 36.00 g を得た。

イミド化反応

得られた重合体 I e 20.00 g に N-メチル-2-ピロリドン 380 g、ピリジン 6.19 g 及び無水酢酸 7.71 g を添加し、120℃で4時間イミド化反応をさせた。次いで、反応混合液を大過剰のメタノールに注ぎ、反応生成物を沈澱させた。その後メタノールで洗浄し減圧下で15時間乾燥させて、重合体 I l e 15.30 g を得た。

【0055】比較合成例1ポリアミック酸の重合

2, 3, 5-トリカルボキシシクロベンチル酢酸二無水物 22.42 g と p-フェニレンジアミン 10.81 g を N-メチル-2-ピロリドン 300 g に溶解させ、60℃で6時間反応させた。次いで、反応混合物を大過剰のメタノールに注ぎ、反応生成物を沈澱させた。その後、メタノールで洗浄し、減圧下 40℃で15時間乾燥

させて、重合体 I x 27.44 g を得た。

イミド化反応

得られた重合体 I x 20.00 g に N-メチル-2-ピロリドン 380 g、ピリジン 9.52 g 及び無水酢酸 12.29 g を添加し、120℃で4時間イミド化反応をさせた。次いで、反応混合液を大過剰のメタノールに注ぎ、反応生成物を沈澱させた。その後メタノールで洗浄し減圧下で15時間乾燥させて、重合体 I l x 15.27 g を得た。

10 【0056】比較例1

合成例1で得られた重合体 (I l a) をγ-ブチロラクトンに溶解させて、固形分濃度4重量%の溶液とし、この溶液を孔径1μmのフィルターで濾過し、液晶配向剤溶液を調製した。この溶液を、ITO膜からなる透明電極付きガラス基板の上に透明電極面に、膜厚が0.1μmになるようにスピナーを用いて塗布し、180℃で1時間乾燥し薄膜を形成した。この薄膜に、ナイロン製の布を巻き付けたロールを有するラビングマシンにより、ロールの回転数500rpm、ステージの移動速度1cm/秒でラビング処理を行った。次に、一対のラビング処理された基板の液晶配向膜を有するそれぞれの外縁に、直径17μmの酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷塗布した後、一対の基板を液晶配向膜面が相対するように、しかもラビング方向が直交するように重ね合わせて圧着し、接着剤を硬化させた。次いで、液晶注入口より一対の基板間に、ネマティック型液晶(メルク社製、ZLI-1565)を充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止し、基板の外側の両面に偏光板を、偏光板の偏光方向がそれぞれの基板の液晶配向膜のラビング方向と一致するように張り合わせ、液晶表示素子を作製したところ、液晶の配向性は良好であった。電圧5Vを印加したところ、印加した電圧のON-OFFに応答して、液晶表示素子の明暗の変化が観察された。

【0057】実施例1

合成例1で得られた重合体 I l a を用いて、比較例1と同様に基板上に薄膜を形成した。薄膜表面に、Hg-Xeランプより、グランレーザブリズムGLP-0-10-15-AN(シグマ光機製)により、365nmの波長を主とする、直線偏光した紫外線0.5J/cm<sup>2</sup>を照射した。次に、液晶配向膜を重ね合わせる向きをラビング方向の代わりに紫外線の偏光方向に従った以外は、比較例1と同様の方法で液晶表示素子を作製したところ、液晶の配向性は良好であった。比較例1と同様の条件で電圧を印加したところ、印加した電圧のON-OFFに応答して、液晶表示素子の明暗の変化が観察された。

【0058】実施例2～5

合成例2～5で得られた重合体 I l b～e を用いた以外は、実施例1と同様に液晶表示素子を作製したところ、



液晶の配向性は良好であった。実施例1と同様の条件で電圧を印加したところ、印加した電圧のON-OFFに  
応答して、液晶表示素子の明暗の変化が観察された。

【0059】比較例2

比較合成例1で得られた重合体IIXを用いて、実施例1と同様に基板上に薄膜を形成し、直線偏光紫外線を照射して液晶配向膜を作成し、それを用いて液晶表示素子を作製したところ、液晶の配向は観察されなかった。

【0060】

【発明の効果】本発明における液晶配向膜の製造方法に\*10

\*よれば、従来のラビング処理の際に発生する静電気によるほこりの付着、TFT素子の回路破壊が発生しないため、高い歩留まりで配向膜が製造できる。また、本発明における液晶配向膜は面内均一性に優れているため、TN型、STN型等の表示用として用いた場合に高い表示品位を持つ液晶表示素子が得られ、種々の装置に有効に使用でき、例えば卓上計算機、腕時計、置時計、係数表示板、ワードプロセッサ、パーソナルコンピューター、液晶テレビ等の表示装置に好適に用いられる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 竹内 安正  
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内